

Festes wasserfreies Kompositmaterial

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft feste wasserfreie und alkoholfreie Kompositmaterialien, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung als Füll- und/oder Farbstoff und/oder zur Herstellung wässriger Dispersionen sowie weitere Verwendungen und die Kompositmaterialien enthaltende Formulierungen.
- 10 Die schnelle Benetzung von Oberflächen spielt in vielen Bereichen des täglichen Lebens und in vielen industriellen Prozessen, beispielsweise bei der Papierherstellung oder Beschichtung von Substraten, eine zentrale Rolle. In vielen Formulierungen werden deshalb unterschiedlich große Mengen von Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol eingesetzt, um beispielsweise die Oberflächenspannung zu erniedrigen und damit
- 15 das Benetzungsvermögen der Formulierungen zu verbessern. Für sehr schnell netzende Formulierungen, wie Additive für Beschichtungsformulierungen, zum Beispiel zur Papierveredelung durch einen so genannten Papierstrich, stellen sie einen notwendigen Bestandteil dar.
- 20 Ein üblicher Weg, um die Benetzungsgeschwindigkeit von wässrigen Formulierungen zu erhöhen, besteht in der Verwendung von Tensiden, die sich an Grenzflächen anlagern und dabei die Grenzflächenspannung erniedrigen. Während durch Zumischen von Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol zu wässrigen Formulierungen das resultierende Wasser/Lösemittel-Gemisch eine gegenüber Wasser niedrigere Oberflächenspannung aufweist und damit ein verbessertes Netzverhalten zeigt, ist die Benetzung oder
- 25 Oberflächenbelegung bei Verwendung von Tensidsystemen zeitabhängig. Die Tensidmoleküle müssen zunächst an die Oberfläche diffundieren und dort einen Grenzflächenfilm aufbauen, wodurch die Grenzflächenspannung bzw. die Oberflächenspannung im Falle des Kontakts von Wasser und Luft sinkt. Bei sehr schnellen Prozessen wie etwa Netzprozessen ist die Zeit, in der die Oberflächen- oder Grenzflächenspannung durch das Tensidsystem auf den Gleichgewichtswert abgesenkt wird, entscheidend. Die Dynamik des Tensidsystems ist dabei für die Benetzungsgeschwindigkeit von großer Bedeutung.
- 30
- 35 Derzeit werden Alkoholethoxylate niedriger Alkohole als Netzmittel eingesetzt. Solche Produkte enthalten jedoch herstellbedingt häufig Mengen an Alkohol, der wiederum

maßgeblich zur schnellen Benetzung beiträgt und gegebenenfalls bei sehr kurzen Benetzungszeiten die einzige netzende Komponente ist.

Die Verwendung von Alkylglykolalkoxylaten oder -diglykolalkoxylaten, die erhältlich
 5 sind durch Alkoxylierung von C₄₋₈-Alkylglykolen oder -diglykolen mit C₂₋₅-Alkoxiden bis zu einem mittleren Alkoxyierungsgrad von 1 bis 8, bezogen auf C₄₋₈-Alkylglykole oder -diglykole, in wässrigen Formulierungen ist aus der WO 03/60049 bekannt.

Wasch- oder Reinigungsmittel, die eine Kombination von Tensiden mit Alkanolalkoxylaten
 10 enthalten können, sind beispielsweise in WO 01/32820 beschrieben. Die dort beschriebenen Mittel enthalten ferner feste Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm. Die in der WO-Anmeldung beschriebenen Glykolether werden dort als Hydrophilisierungsmittel beschrieben.

15 In vielen Anwendungen werden Pigmente als preiswerte Füllstoffe und als Weißgeber eingesetzt. Als Beispiele können die Papierherstellung, die Papierveredelung, Farben und Fliebstoffe genannt werden.

Die Verwendung von preiswerten Füllstoffen in den meist wässrigen Anwendungen ist
 20 dabei ein zentrales Ziel der Hersteller. Beispielsweise ist Talcum ein preiswertes, aber sehr hydrophobes Pigment, dessen Verwendung nur dann möglich ist, wenn es in wässrigen Formulierungen stabilisiert werden kann. Auch andere hydrophobe Pigmente wie Farbstoffe können häufig in wässrigen Systemen nur schwer stabilisiert werden.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Kompositmaterialien, die organische und/oder anorganische wasserunlösliche Partikel oder Pigmente enthalten, die ein verbessertes Benetzungsverhalten zeigen und in einfacher Weise in eine Vielzahl von Formulierungen eingebracht werden können.

30 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein festes wasserfreies Kompositmaterial, enthaltend organische und/oder anorganische wasserunlösliche Partikel oder Pigmente in Mischung mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)



35

mit der Bedeutung

R H, C₁₋₆-Alkyl, Benzyl

40 A Ethylenoxy

B C₃₋₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon,

5 wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können,

n ganze Zahl im Bereich von 4 bis 8

10 x Zahl im Bereich von 1 bis 25, vorzugsweise 2 bis 12, besonders bevorzugt 2 bis 10, insbesondere 3 bis 8

y Zahl im Bereich von 0 bis 10

wobei x + y mindestens 1 ist.

15

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung besteht das feste alkoholfreie bzw. alkoholfreie und wasserfreie Kompositmaterial aus den angegebenen Partikeln und Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

20 Die Partikel können vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 85 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 99,5 Gew.-%, und die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Kompositmaterials, vorliegen.

25 Die Partikel oder Pigmente können dabei aus organischen und anorganischen Partikeln oder Pigmenten oder Gemischen davon ausgewählt sein. Beispiele von anorganischen Partikeln oder Pigmenten sind Talcum, Calciumcarbonate, Kaolin, Titandioxid, Gips, Kreide, Ruß oder synthetische Pigmente, wie Eisenoxide, optische Aufheller, z.B. Zinkoxid, allein oder in Mischungen. Dazu zählen auch Dispersions- und Pigmentfarbstoffe, z.B. Dispersrot 60, Dispersgelb 54, Dispersblau 72, Dispersblau 359,
30 Dispersblau 60, Pigmentorange 34, Pigmentrot 146, Pigmentrot 170, Pigmentgelb 138, Pigmentgelb 83, Pigmentgrün 7, Pigmentblau 15:0, Pigmentblau 15:1 und Pigmentblau 15:3, Pigmentviolett 23, Pigmentrot 122, sowie Pigmentschwarz 7, Pigmentweiß 6 und Pigmentrot 101. Auch organische optische Aufheller, wie z.B. Stilbene, sind einsetzbar.

35

Die Partikel und Pigmente weisen vorzugsweise eine Teilchengröße im Bereich von 0,05 bis 500 µm, bevorzugt 0,05 bis 50 µm, weiter bevorzugt 0,05 bis 1 µm auf. Der Ausdruck „wasserunlöslich“ bezieht sich darauf, dass die organischen oder anorganischen Partikel oder Pigmente eine Wasserlöslichkeit von weniger als 0,1 g/l, vorzugsweise weniger als 0,01 g/l bei 25 °C aufweisen.

40

Der Ausdruck „wasserfrei“ bezieht sich auf solche Kompositmaterialien, die außer durch Adhäsion an den Partikeln oder Pigmenten gebundenes Wasser oder in den Partikeln oder Pigmenten vorliegendes Kristallwasser kein weiteres, insbesondere zugefügtes, Wasser enthalten. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten ebenfalls kein, insbesondere zugesetztes, Wasser, abgesehen von Spuren, die nur aufwendig von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) abtrennbar sind. Werden die Partikel oder Pigmente mit einer wässrigen Lösung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) behandelt, so bezieht sich der Ausdruck „wasserfrei“ auf ein nach der Behandlung nach üblichen Trocknungsverfahren erhaltenes Produkt.

Der Ausdruck „alkanolfrei“ bezieht sich auf Kompositmaterialien, die keine durch Gaschromatographie (GC) messbaren Mengen an Alkanolen, insbesondere $C_nH_{2n+1}OH$, aufweisen.

Der Ausdruck „fest“ bezieht sich auf ein bei 25 °C festes Kompositmaterial und grenzt das erfindungsgemäße Kompositmaterial von solchen Materialien ab, die in Form einer Lösung oder Dispersion vorliegen.

In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist n eine ganze Zahl im Bereich von 4 bis 8, vorzugsweise 5 bis 8. x ist eine Zahl im Bereich von 0 bis 25, vorzugsweise 3 bis 12. y ist eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise 0, 1 oder 2.

R hat die Bedeutung Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_{1-6} -Alkyl, vorzugsweise lineares C_{1-3} -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, oder Benzyl. Besonders bevorzugt ist R Wasserstoff oder Methyl.

B bedeutet C_{2-10} -Alkylenoxy oder Gemische davon, vorzugsweise C_{3-5} -Alkylenoxy oder Gemische davon. Besonders bevorzugt sind Propylenoxy und Butylenoxy, insbesondere Propylenoxy.

Beim Rest C_nH_{2n+1} kann es sich um lineare oder einfach oder mehrfach verzweigte Alkylreste handeln, wobei auch Gemische von linearen oder verzweigten Alkylresten vorliegen können. Besonders bevorzugt liegt ein linearer und damit endständiger Alkylrest vor.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden beispielsweise durch Alkoxylierung von Alkoholen der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}OH$ mit Alkylenoxiden, die den Einheiten A und B entsprechen, erhalten. Sofern R von Wasserstoff verschieden ist, kann sich an die Alkoxylierung eine Veretherung an-

schließen. Die Alkoxylierung und eine gegebenenfalls nachfolgende Reinigung des Alkoxylierungsproduktes werden so geführt, dass die Alkoxylate alkanolfrei sind.

- Die Werte von x und y stellen Mittelwerte dar, da bei der Alkoxylierung von Alkanolen in der Regel eine Verteilung des Alkoxylierungsgrades erhalten wird. Daher können x und y von ganzzahligen Werten abweichen. Die Verteilung des Alkoxylierungsgrades kann in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden. Werden neben Ethylenoxid auch ein oder mehrere längerkettige Alkylenoxide zur Alkoxylierung eingesetzt, so können die unterschiedlichen Alkylenoxidreste statisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen. Besonders bevorzugt wird nur mit Ethylenoxid alkoxyliert, so dass ein reiner (Poly)ethylenoxid-Rest vorliegt. Der Mittelwert der homologen Verteilung wird durch die angegebenen Zahlen x und y dargestellt.
- 5 Die Alkoxylierung kann beispielsweise unter Verwendung von alkalischen Katalysatoren wie Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten durchgeführt werden. Durch den Einsatz dieser Katalysatoren resultieren spezielle Eigenschaften, insbesondere der Verteilung des Alkoxylierungsgrades.
- 10 Die Alkoxylierung kann zudem unter Verwendung von Lewis-saurer Katalyse mit den daraus resultierenden speziellen Eigenschaften durchgeführt werden, insbesondere in Gegenwart von $\text{BF}_3 \times \text{H}_3\text{PO}_4$, BF_3 Dietherat, BF_3 , SbCl_5 , $\text{SnCl}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, Hydrotalcit. Geeignet als Katalysator sind auch Doppelmetallcyanid (DMC)-Verbindungen.
- 15 Dabei kann der überschüssige Alkohol abdestilliert werden, oder das Alkoxyolat kann durch einen Zwei-Stufen-Prozess gewonnen werden. Auch die Herstellung gemischter Alkoxylate aus beispielsweise EO und PO ist möglich, wobei sich an den Alkanolrest zunächst ein Propylenoxid-Block und ein Ethylenoxid-Block anschließen können, oder zunächst ein Ethylenoxid-Block und sodann ein Propylenoxid-Block. Auch statistische/random-Verteilungen sind möglich. Bevorzugte Umsetzungsbedingungen sind nachstehend angegeben.
- 20
- 25
- 30

Vorzugsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalihydroxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Alkanols $\text{R}_2\text{-OH}$, zugesetzt werden, (Vergl. G.Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), S.180).

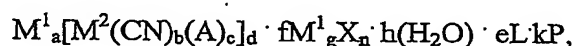
35

Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedsäuren eignen sich auch Lewissäuren, wie AlCl_3 oder BF_3 . (Vergl. P.H.Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)).

- 5 Als DMC-Verbindung können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten geeigneten Verbindungen verwendet werden.

Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/16775 und der DE-A-10117273 beschrieben. Insbesondere sind für die Alkoxylierung Dop-

- 10 pelmetallcyanid-Verbindungen der allgemeinen Formel als Katalysator geeignet:



In der

15

- M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,

20

- M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,

25

- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,

30

- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,

35

- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,

- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei c = 0 sein kann,
- 5 - e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f, h und m unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.

10

Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymer, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester

15
20 mehrwertiger Alkohole und Glycoside.

Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen bevorzugt. Im Fall, dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

25

Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausführungsformen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel, bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

30

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist k gleich null, optional ist e auch gleich null und X ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner bevorzugt sind Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und plättchenförmig sind.

35

- Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen organischen Liganden L als auch einen organischen Zusatzstoff P enthalten können. Anschließend werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff zugegeben. Bei
- 5 einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird zunächst eine inaktive Doppelmetallcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Doppelmetallcyanidphase überführt, wie in der PCT/EP01/01893 beschrieben.
- 10 Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind f, e und k ungleich Null. Dabei handelt es sich um Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.%) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80 Gew.%) enthalten wie in der WO 98/06312 beschrieben. Die Katalysatoren können
- 15 entweder unter starkem Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden wie in der US 5,158,922 beschrieben.
- Insbesondere als Katalysator geeignet sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders ge-
- 20 eignet ist beispielsweise Berliner Blau.
- Bevorzugt werden kristalline DMC-Verbindungen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine kristalline DMC-Verbindung vom Zn-Co-Typ als Katalysator verwendet, der als weitere Metallsalzkomponente Zinkacetat enthält. Derartige Verbindungen kristallisieren in monokliner Struktur und weisen einen plättchenförmigen Habitus auf. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der WO 00/74845 oder der PCT/EP01/O 1893 beschrieben.
- 25
- Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen können prinzipiell auf alle dem Fachmann bekannten Arten hergestellt werden. Beispielsweise können die DMC-Verbindungen durch direkte Fällung, „incipient wetness“-Methode, durch Herstellung einer Precursor-Phase und anschließende Umkristallisation hergestellt werden.
- 30
- Die DMC-Verbindungen können als Pulver, Paste oder Suspension eingesetzt werden oder zu einem Formkörper verformt werden, in Formkörpern, Schäume oder ähnliches eingebracht werden oder auf Formkörper, Schäume oder ähnliches aufgebracht werden.
- 35
- Die zur Alkoxylierung eingesetzte Katalysator-Konzentration bezogen auf das Endmengengerüst ist typischerweise kleiner als 2000 ppm, bevorzugt kleiner als 1000
- 40

ppm, insbesondere kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, beispielsweise kleiner als 50 ppm.

Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 90 bis etwa 240°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfindungsgemäßem Alkanolgemisch und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxidgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit bis zu etwa 30 bis 60 % mit einem Inertgas verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition des Alkylenoxids gegeben.

Wird ein Alkylenoxidgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet in denen die verschiedenen Alkylenoxidbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxidsmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht so erhält man Polyetherketten, mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxid-Bausteine.

Die Länge der Polyetherketten schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert, der im wesentlichen dem sich aus der Zusatzmenge ergebenden stöchiometrischen Wert entspricht.

Als Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können auch Alkylglykolalkoxylate oder -diglykolalkoxylate eingesetzt werden, die erhältlich sind durch Alkoxylierung von C₄₋₈-Alkylglykolen oder -diglykolen mit C₂₋₅-Alkoxiden, vorzugsweise bis zu einem mittleren Alkoxylierungsgrad von 1 bis 11 bzw. 0 bis 10, bezogen auf die C₄₋₈-Alkylglykole oder -diglykole.

Die nachstehenden Ausführungen beziehen sich ebenso auf Alkyldiglykole wie auf Alkylglykole bzw. deren Alkoxylate.

Bei diesen Alkylglykolen kann es sich um lineare oder verzweigte Alkylglykole handeln. Die Anbindung des C₄₋₈-Alkylrestes an den Glykol kann endständig oder an einer anderen Position entlang der Alkylkette erfolgen. Vorzugsweise handelt es sich um lineare Alkylglykole, insbesondere um lineare, endständige Alkylglykole. Vorzugsweise weisen die Alkylreste der Alkylglykole 4 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Der Alkoxylierungsgrad beträgt im Mittel 1 bis 25, vorzugsweise 2 bis 12, bezogen auf Alkanol. Zur Alkoxylier-

rung können dabei vorzugsweise C₂₋₄-Alkoxide eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Gemische davon eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Ethylenoxid eingesetzt. Die bevorzugten Bereiche beziehen sich auch auf die Alkylglykolalkoxylate und Alkyldiglykolalkoxylate an sich.

5

Die Herstellung erfolgt hier ausgehend von alkoholfreien, vorzugsweise reinen Alkylglykolen und Alkyldiglykolen und nicht, wie vorstehend beschrieben, ausgehend von Alkanolen, durch Alkoxylierung. Daher enthalten die Produktgemische auch keine verbleibenden Alkanole, sondern höchstens Alkylglykole. Es ergibt sich eine für Alkylglykole spezifische Verteilung des Alkoxylierungsgrades. Durch das Herstellungsverfahren sind die Alkylglykolalkoxylate frei von Alkoholen.

10

Alkoxylate sind oligomere oder polymere Umsetzungsprodukte mit Alkoxiden. Aufgrund der dem Fachmann bekannten Kinetik von Polymerisationen kommt es zwangsläufig zu einer statistischen Verteilung von Homologen, deren Mittelwert üblicherweise angegeben wird. Die Häufigkeitsverteilung der Homologen beinhaltet insbesondere bei niedrigen Alkoxylierungsgraden den Ausgangsstoff. Durch die Wahl des Katalysators kann zwar die Verteilung in gewissem Umfang beeinflusst werden, am Prinzip der Verteilungskurve ändert sich aber nichts. Reine Alkyloligoglykole lassen sich nur durch destillative oder chromatographische Aufarbeitung herstellen und sind daher teuer. Außerdem hat sich gezeigt, daß die Verteilung der Homologen einen vorteilhaften Einfluß auf das Aggregationsverhalten hat.

15

20

25

Die in dieser Ausführungsform beschriebenen Alkoxylate besitzen die für das Aggregationsverhalten und die anderen erfindungsgemäßen Eigenschaften wichtige Homologenverteilung, ohne Alkohol zu enthalten.

Die Bestimmung der Verteilung der Alkoxylierungsgrade kann durch chromatographische Verfahren erfolgen.

30

Für einen Vergleich zwischen Alkanolalkoxylaten und Alkylglykolalkoxylaten wird auf WO 03/60049 verwiesen.

35

Da im Produktgemisch keine Alkohole vorliegen, ist es weitgehend geruchsfrei. Die Verbindungen der Formel (I) können - insbesondere in den genannten Anwendungen - in Kombination mit Tensiden eingesetzt werden. Als Tenside können erfindungsgemäß alle Tenside eingesetzt werden, die in einer Menge von 5 g/l Wasser gelöst eine Grenzflächenspannung von weniger als 45 mN/m bei 20°C zeigen. Bei den Tensiden kann es sich allgemein um alkoxylierte Alkohole, Amide, Säuren, Betaine, Aminoxide oder Amine, aber auch um Dihydroxyalkine und Derivate und Gemische davon handeln. Die Geschwindigkeit der Einstellung des Endniveaus der Grenzflächenspannung

40

kann dabei von der Molekülarchitektur, wie der Kettenlänge und dem Verzweigungsgrad des Alkohols, der Länge und Solvatisierung des Alkoxylats, der Tensidkonzentration und der Tensidaggregation abhängen. Im allgemeinen diffundieren kleinere Aggregate schneller als große Aggregate.

5

Vorzugsweise sind die Tenside nicht-ionische Tenside und ausgewählt aus C₂₋₅-, vorzugsweise C₂₋₄-Alkoxylaten von C₉₋₂₀-, vorzugsweise C₉₋₁₅-, insbesondere C₉₋₁₃-Alkanolen, die im Mittel einen Alkoxylierungsgrad von 3 bis 30, vorzugsweise 4-15, insbesondere 5 bis 12 aufweisen, und Mischungen davon. Insbesondere werden C₉₋₁₁-Alkanole zum Aufbau der Tenside eingesetzt. Dabei kann es sich um lineare oder verzweigte Alkanole handeln. Bei einem verzweigten Alkohol liegt der Verzweigungsgrad vorzugsweise im Bereich von 1,1 bis 1,5. Die Alkoxylierung kann mit beliebigen C₂₋₄-Alkoxiden und Gemischen davon erfolgen. Beispielsweise kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid alkoxyliert werden. Besonders bevorzugt werden Ethylenoxid, Propylenoxid oder Gemische davon eingesetzt. Insbesondere bevorzugt ist Ethylenoxid. Der Alkoxylierungsgrad beträgt im Mittel 3 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6. Derartige nicht-ionische Tenside sind bekannt und beispielsweise in EP-A 0 616 026 und EP-A 0 616 028 beschrieben. In diesen Schriften sind auch kürzerkettige Alkylalkoxylate erwähnt.

20

Die als Tenside eingesetzten nicht-ionischen Tenside können auch durch Dihydroxyalkine oder Derivate davon ersetzt sein. Es kann sich ferner um schaumarme oder schaumdämpfende Tenside handeln, vgl. auch EP-A 0 681 865. Schaumarme und schaumdämpfende Tenside sind dem Fachmann bekannt.

25

Die vorstehend angegebenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können nach unterschiedlichen bekannten Verfahren auf die Partikel oder Pigmente aufgebracht werden. Besonders bevorzugt sind Tauch- und Sprühprozesse, insbesondere Wirbelbettverfahren. Ein so erhaltenes festes wasserfreies und alkanolfreies Kompositmaterial zeigt eine deutlich verbesserte Benetzung mit polaren Flüssigkeiten, insbesondere Wasser. Daher lassen sich die erfindungsgemäß modifizierten Partikel und Pigmente deutlich besser verarbeiten und formulieren.

30

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kompositmaterialien erfolgt ganz allgemein durch Vermischen der Partikel oder Pigmente mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls unter Erwärmen.

Die erfindungsgemäßen Kompositmaterialien werden erfindungsgemäß vorzugsweise als Füll- und/oder Farbstoff und/oder zur Herstellung wässriger Dispersionen verwen-

det. Sie werden dabei insbesondere verwendet zur Herstellung von Papier, Farben, Lacken, Überzügen, Formulierungen zur Mineralaufbereitung oder Papierveredelung.

Die Erfindung betrifft auch Lacke, Farbformulierungen, Überzugs- oder Beschichtungsmittel oder Formulierungen für die Mineralaufbereitung, Papierherstellung und Papierveredelung, enthaltend ein erfindungsgemäßes Kompositmaterial und gegebenenfalls Tenside, die in einer Menge von 5 g/l Wasser gelöst eine Grenzflächenspannung von weniger als 45 mN/m bei 20 °C zeigen, gegebenenfalls Polymere und gegebenenfalls übliche Hilfsstoffe.

Beispiele für Formulierungen für die Papierherstellung und Papierveredelung sind Streichfarben und Füllpigmentformulierungen.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten üblicherweise weitere Inhaltsstoffe wie Tenside oder Polymere und andere Inhaltsstoffe.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

20

Beispiel 1

Zu 100 g Talkum-Pulver wird ein erfindungsgemäßes n-Hexanolethoxylat (Hexanol + 5EO) in Konzentrationen von 2 %, 5 % und 10 %, bezogen auf das Gewicht des Talkums, gegeben und durch Vermischen homogenisiert.

Man erhält ein homogenes, nicht staubendes und nicht zusammenbackendes Pulver, das beim Einbringen in Wasser sofort dispergiert und teilweise in Schwebelösung gehalten wird.

	0 % Alkoxylat	2 % Alkoxylat	5 % Alkoxylat	10 % Alkoxylat
Netzzeit in s	> 300	< 5	< 1	< 1

30

Beispiel 2

Bleierz wird mit einer wässrigen Lösung besprüht, um den Staubanteil zu agglomerieren und zu binden. Dabei schwimmt der Staub allerdings auf. Durch Besprühen des Erzes mit einer 0,1 %igen Lösung eines Pentanol-Alkoxylats (Pentanol + 1 PO + 5 EO) wird der Staub vollständig vom Sprühwasser benetzt und gebunden, ohne dass er aufschwimmt.

35

Patentansprüche

1. Festes wasserfreies und alkanolfreies Kompositmaterial, enthaltend organische und/oder anorganische wasserunlösliche Partikel oder Pigmente in Mischung mit
 5 mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

10

R H, C₁₋₆-Alkyl, Benzyl

A Ethylenoxy

15

B C₃₋₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon,

wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können,

20

n ganze Zahl im Bereich von 4 bis 8

x Zahl im Bereich von 1 bis 25

y Zahl im Bereich von 0 bis 10

25

wobei x + y mindestens 1 ist.

2. Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel in einer Menge im Bereich von 85 bis 99,9 Gew.-% und die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Kompositmaterials, vorliegen.
 30

3. Kompositmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der allgemeinen Formel (I) ein Alkylglykolalkoxylat oder -diglykolalkoxylat ist, erhältlich durch Alkoxylierung von C₄₋₈-Alkylglykolen oder -diglykolen mit den Einheiten A und/oder B zugrunde liegenden Alkylloxiden.
 35

4. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der allgemeinen Formel (I) durch DMC-katalysierte Alkoxylierung herstellbar ist.
 40

5. Verfahren zur Herstellung von Kompositmaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 4 durch Vermischen der organischen und/oder anorganischen wasserunlöslichen Partikel oder Pigmente und der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls unter Erwärmen.
6. Verwendung von Kompositmaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Füll- und/oder Farbstoff und/oder zur Herstellung wässriger Dispersionen.
7. Verwendung von Kompositmaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Papier, Farben, Lacken, Überzügen, Formulierungen zur Mineralaufbereitung oder Papierveredelung.
8. Lacke, Farbformulierungen, Überzugs- oder Beschichtungsmittel oder Formulierung für die Mineralaufbereitung, Papierherstellung und Papierveredelung, enthaltend ein Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und gegebenenfalls Tenside, die in einer Menge von 5 g/l Wasser gelöst eine Grenzflächenspannung von weniger als 45 mN/m bei 20 °C zeigen, gegebenenfalls Polymere und gegebenenfalls übliche Hilfsstoffe.
9. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wie sie in Anspruch 1, 3 oder 4 definiert sind, zur Behandlung von organischen oder anorganischen wasserunlöslichen Partikeln oder Pigmenten zur Erhöhung der Benetzbarkeit mit polaren Flüssigkeiten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D17/00 C08K9/04 C09C3/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D C08K C09C C09B C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/064540 A (GONZALEZ GOMEZ JUAN ANTONIO ; BASF AG (DE); REISACHER HANSULRICH (DE)) 7 August 2003 (2003-08-07) page 2, line 7 - line 22 page 7, line 1 - line 13 page 8, line 45 - page 9, line 3 page 9, line 30 - line 43 page 10, line 6 - line 15 page 10, line 47 - page 11, line 15 <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">----- -/--</div>	1-9
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in an annex. </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">21 December 2004</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">30/12/2004</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Matthijssen, J-J</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010064

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/059218 A (KERR MCGEE CHEMICAL LLC) 1 August 2002 (2002-08-01) page 1, line 5 - line 7 page 2, line 3 - line 12 page 3, line 3 - line 2 page 4, line 15 - line 19 page 4, line 31 - page 5, line 1 example 5 -----	1-8
X	US 4 069 013 A (HETT HELMUT ET AL) 17 January 1978 (1978-01-17) column 1, line 7 - line 13 column 1, line 65 - column 2, line 9 column 3, line 14 - line 27 column 4, line 49 - line 51 column 4, line 62 - column 5, line 11 -----	1-8
A	WO 03/060049 A (BASF AG ; GUEMBEL HELMUT (DE); NOERENBERG RALF (DE); OETTER GUENTER (D) 24 July 2003 (2003-07-24) cited in the application page 4, line 27 - line 28 page 5, line 4 - line 7 page 5, line 27 - line 29 page 7, line 1 - line 6 page 9, line 24 - line 27 page 11, line 31 - line 34 page 12, line 5 - line 27 -----	1-9
A	US 2003/099815 A1 (BLANTON THOMAS N ET AL) 29 May 2003 (2003-05-29) paragraph '0005! paragraph '0029! paragraph '0032! -----	1,2,5
A	WO 99/16775 A (GROSCH GEORG HEINRICH ; BASF AG (DE); LARBIG HARALD (DE); GEHRER EUGEN) 8 April 1999 (1999-04-08) cited in the application page 1, line 10 - line 30 -----	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010064

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 03064540	A	07-08-2003	DE	10204304 A1	14-08-2003
			WO	03064540 A1	07-08-2003
			EP	1474484 A1	10-11-2004
WO 02059218	A	01-08-2002	US	2003029358 A1	13-02-2003
			WO	02059218 A2	01-08-2002
US 4069013	A	17-01-1978	DE	2523096 A1	25-11-1976
			AR	207819 A1	29-10-1976
			BE	842156 A1	24-11-1976
			BR	7603249 A	01-02-1977
			CH	606357 A5	31-10-1978
			FR	2312545 A1	24-12-1976
			GB	1507412 A	12-04-1978
			IN	144914 A1	29-07-1978
			JP	51144426 A	11-12-1976
			NL	7605257 A	26-11-1976
WO 03060049	A	24-07-2003	DE	10202007 A1	31-07-2003
			DE	10245886 A1	08-04-2004
			CA	2472966 A1	24-07-2003
			WO	03060049 A2	24-07-2003
			EP	1470208 A2	27-10-2004
US 2003099815	A1	29-05-2003	GB	2383048 A	18-06-2003
			JP	2003221225 A	05-08-2003
WO 9916775	A	08-04-1999	DE	19742978 A1	01-04-1999
			AT	220684 T	15-08-2002
			CA	2305668 A1	08-04-1999
			CN	1275986 T	06-12-2000
			DE	59804828 D1	22-08-2002
			WO	9916775 A1	08-04-1999
			EP	1021453 A1	26-07-2000
			ES	2181291 T3	16-02-2003
			JP	2002500163 T	08-01-2002
			US	6303833 B1	16-10-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010064

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D17/00 C08K9/04 C09C3/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08K C09C C09B C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/064540 A (GONZALEZ GOMEZ JUAN ANTONIO ; BASF AG (DE); REISACHER HANSULRICH (DE)) 7. August 2003 (2003-08-07) Seite 2, Zeile 7 - Zeile 22 Seite 7, Zeile 1 - Zeile 13 Seite 8, Zeile 45 - Seite 9, Zeile 3 Seite 9, Zeile 30 - Zeile 43 Seite 10, Zeile 6 - Zeile 15 Seite 10, Zeile 47 - Seite 11, Zeile 15 ----- -/--	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Matthijssen, J-J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010064

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 02/059218 A (KERR MCGEE CHEMICAL LLC) 1. August 2002 (2002-08-01) Seite 1, Zeile 5 - Zeile 7 Seite 2, Zeile 3 - Zeile 12 Seite 3, Zeile 3 - Zeile 2 Seite 4, Zeile 15 - Zeile 19 Seite 4, Zeile 31 - Seite 5, Zeile 1 Beispiel 5</p>	1-8
X	<p>US 4 069 013 A (HETT HELMUT ET AL) 17. Januar 1978 (1978-01-17) Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 13 Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 2, Zeile 9 Spalte 3, Zeile 14 - Zeile 27 Spalte 4, Zeile 49 - Zeile 51 Spalte 4, Zeile 62 - Spalte 5, Zeile 11</p>	1-8
A	<p>WO 03/060049 A (BASF AG ; GUEMBEL HELMUT (DE); NOERENBERG RALF (DE); OETTER GUENTER (D) 24. Juli 2003 (2003-07-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 27 - Zeile 28 Seite 5, Zeile 4 - Zeile 7 Seite 5, Zeile 27 - Zeile 29 Seite 7, Zeile 1 - Zeile 6 Seite 9, Zeile 24 - Zeile 27 Seite 11, Zeile 31 - Zeile 34 Seite 12, Zeile 5 - Zeile 27</p>	1-9
A	<p>US 2003/099815 A1 (BLANTON THOMAS N ET AL) 29. Mai 2003 (2003-05-29) Absatz '0005! Absatz '0029! Absatz '0032!</p>	1,2,5
A	<p>WO 99/16775 A (GROSCH GEORG HEINRICH ; BASF AG (DE); LARBIG HARALD (DE); GEHRER EUGEN) 8. April 1999 (1999-04-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 10 - Zeile 30</p>	4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010064

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03064540	A	07-08-2003	DE	10204304 A1	14-08-2003
			WO	03064540 A1	07-08-2003
			EP	1474484 A1	10-11-2004
WO 02059218	A	01-08-2002	US	2003029358 A1	13-02-2003
			WO	02059218 A2	01-08-2002
US 4069013	A	17-01-1978	DE	2523096 A1	25-11-1976
			AR	207819 A1	29-10-1976
			BE	842156 A1	24-11-1976
			BR	7603249 A	01-02-1977
			CH	606357 A5	31-10-1978
			FR	2312545 A1	24-12-1976
			GB	1507412 A	12-04-1978
			IN	144914 A1	29-07-1978
			JP	51144426 A	11-12-1976
			NL	7605257 A	26-11-1976
WO 03060049	A	24-07-2003	DE	10202007 A1	31-07-2003
			DE	10245886 A1	08-04-2004
			CA	2472966 A1	24-07-2003
			WO	03060049 A2	24-07-2003
			EP	1470208 A2	27-10-2004
US 2003099815	A1	29-05-2003	GB	2383048 A	18-06-2003
			JP	2003221225 A	05-08-2003
WO 9916775	A	08-04-1999	DE	19742978 A1	01-04-1999
			AT	220684 T	15-08-2002
			CA	2305668 A1	08-04-1999
			CN	1275986 T	06-12-2000
			DE	59804828 D1	22-08-2002
			WO	9916775 A1	08-04-1999
			EP	1021453 A1	26-07-2000
			ES	2181291 T3	16-02-2003
			JP	2002500163 T	08-01-2002
			US	6303833 B1	16-10-2001